

## N形シリコンの陽極酸化に及ぼす光照射効果

|                    |   |
|--------------------|---|
| その他（別言語等）<br>のタイトル | The Effect of Light on the Anodization of<br>n-Type Silicon                     |
| 著者                 | 岡田 忠典，南條 淳二，野村 滋，原 進一   |
| 雑誌名                | 室蘭工業大学研究報告．理工編  |
| 巻                  | 8   |
| 号                  | 2   |
| ページ                | 479-488   |
| 発行年                | 1974-10-15  |
| URL                | <a href="http://hdl.handle.net/10258/3606">http://hdl.handle.net/10258/3606</a> |

# N 形シリコンの陽極酸化に及ぼす光照射効果

岡田 忠典・南条 淳二

野村 滋・原 進一

## The Effect of Light on the Anodization of n-Type Silicon

Tadanori Okada, Junji Nanjo, Shigeru Nomura,  
and Shin-ichi Hara

### Abstract

The anodic oxidation phenomena of N-type silicon in the electrolyte of THFA have been studied in the dark and under the illumination, using the wafers of N-type silicon which are classified according to each resistivity into three groups, (A) low, (B) moderate, and (C) high. As the result of this study, we found the effect of light on the anodization different in each group. The reason is seemed to be this: after initial oxide growth, the strong electric field is generated at the interface of Si-SiO<sub>2</sub>, and it causes the luminescence or impact ionization of electrons inside the oxide. The observed voltage-time curves are interpreted according as the dominant supplier of holes is this luminescence or impact ionization, or the illumination.

### I. ま え が き

我々はこれまで P 形シリコンの陽極酸化について広範に研究してきた<sup>1)~5)</sup>。しかしこの陽極酸化技術を集積回路の作製に応用することを考慮すると、酸化される基板には種々のものが考えられるので基板の性質と成長される陽極酸化膜の性質との関連を調べておくことが重要である。シリコン基板では P 形の陽極酸化は容易であるが、N 形では基板表面上に存在するエネルギー障壁のため、酸化を進行させるためには正孔の注入をする何らかの手段を講じなければならないなど、P 形に比べるとそれほど容易でない。N 形シリコンの陽極酸化は二・三の研究者<sup>6)~9)</sup>によって行なわれているが、酸化されるシリコン基板の種類を変えた実験は少ない。このような観点から我々はまず比抵抗の異なる N 形シリコンを、光照射の下と暗闇中とで陽極酸化し、酸化機構に及ぼす光照射の効果、基板比抵抗の影響、および P 形との比較を調べる実験を試みた。比抵抗が異なると光の効果が異なること、また P. F. Schmidt ら<sup>6)</sup>が用いた範囲の比抵抗では彼らの結果と一致するが、それ以外の試料ではその結論をあてはめることができないこと、またある範囲の比抵抗の N 形試料は P 形と全く同じ酸化の様相を示すなど興味ある結果が得られたのでここに報告する。

## II. 実験方法

### II-1. 用いた試料

本実験で使用したシリコンは比抵抗が $0.15 \sim 0.18 [\Omega\text{-cm}]$ のもの(A群と称する),  $3.7 \sim 4.3 [\Omega\text{-cm}]$ のもの(B群),  $60 [\Omega\text{-cm}]$ のもの(C群)のN形, (111), CZウェハーと,  $3.0 \sim 5.0 [\Omega\text{-cm}]$ のP形, (111), CZシリコンウェハーである。これらの試料の陽極酸化前の表面処理はポリッシングによる鏡面仕上げの後, 脱イオン水-メチルアルコール-トリクロルエチレン-メチルアルコール-脱イオン水の順で超音波洗浄し, 乾燥し, 使用直前に弗酸に漬け, 脱イオン水で洗浄する方法をとった。また暗中与光照射下での陽極酸化を比較するため, 同一ウェハーの両面を使用した, これには片面をピセインで覆う方法をとった。同一試料ということでは一度酸化した試料上の酸化膜を緩衝酸化膜除去液でとり, 新しく出た面を用いるという方法もとった。弗酸:硝酸:酢酸の混合液によるエッチング面も使用したが, ポリッシング面と殆んど変わらない酸化膜が得られたので, 実験は殆どポリッシング試料を用いることとした。

### II-2. 電 解 液

電解液には無水性の溶液を用いることとし, テトラヒドロ・フルフリルアルコール(以下THFAと略す)に硝酸カリウムを入れ,  $0.04 \text{ N}$ としたものを用いた。無水性を用いたのは陽極酸化が水の量で大きく変化する<sup>7), 10)</sup>ことから水の量の制御の困難さを省くためである。使用電解液の水の量はカールフィッシャ滴定法により調べられたが, いずれも $0.5$ 重量パーセント以下であった。以下の実験結果は殆どTHFA中で陽極酸化したものであるが, 電解液の違いによる酸化の違いを調べるため, 硝酸カリウムを溶質とする $0.04 \text{ N}$ のNメチルアセトアミド(以下NMAと記す)溶液も用いてみた。

### II-3. 電 解 槽

陽極酸化に使用した電解槽はFig. 1に示されるものを用いた。この槽は, 電解液が空気中の湿気を吸うことを防ぐ, 電解液の交換が容易である, 酸化される面積が常に同一, したがって電流密度も一定にしやすいなどの点を考慮して設計されたものである。陰極には白金を用いている。

### II-4. 陽極酸化法

酸化に用いた回路はFig. 2の如くである。定電流法により, 電流密度は $7 \text{ mA/cm}^2$ とし, 最終形成電圧は大体 $300 \text{ V}$ まで

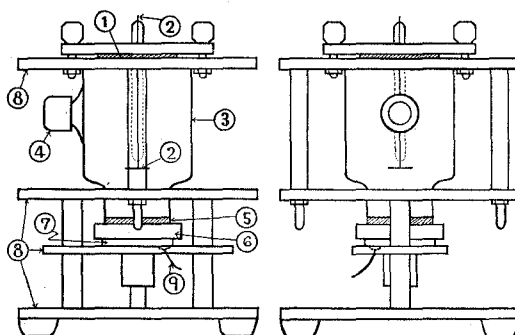


Fig. 1. Diagrammatic representation of the anodization cell.

1. Teflon packing. 2. Platinum electrode.
3. Polyene bottle. 4. Electrolyte outlet.
5. Teflon packing. 6. Silicon wafer. 7. Electrode. 8. Acrylic acid resin. 9. Lead wire.

とした。陽極酸化時間と電圧の関係は X-Y レコーダーにて記録測定された。電圧はまたデジタルで同時に測定している。酸化時の光照射には、写真撮影の照明用 500 W レフランプを用い、スライダックで照度を変えて使用した。暗中の条件は電解槽を簡易暗室用の黒いビニール幕で覆い外界からの光を完全に遮断することによって実現した。

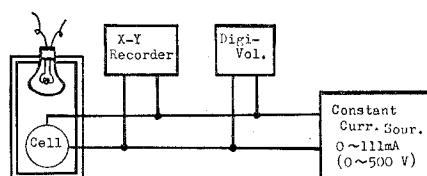


Fig. 2. The circuit diagram for anodization.

## II-5. 酸化膜厚の測定

陽極酸化して得られた酸化膜の膜厚及び屈折率は我々の研究室で試作した He-Ne ガスレーザを光源とするエリプソメーターで測定した。膜厚はまた干渉色、試料表面にアルミニウムを蒸着した試料での干渉顕微鏡による測定と比較した。現状でのエリプソメーターの精度は  $\pm 20 \text{ \AA}$  である。

## III. 実験結果

上に述べた方法で A 群, B 群, C 群および P 形 Si を THFA 電解液中で、暗中小および種々の照度での光照射下で陽極酸化を行なった。測定は陽極酸化時間と共に形成電圧がどのように変化するかを主に調べ、酸化終了後、形成膜表面の観察および膜厚、屈折率を測定した。陽極酸化時間と形成電圧の関係は P 形 Si および N 形 Si で一般的には Fig. 3 のような特性を示すが以後の説明のために、この特性曲線について幾つかの量を定義しておく。

- i) 立ち上がり電圧  $V_i$ : これは試料を電解槽にセットし陽極酸化のための定電流源の電流を流すスイッチをオンにした瞬間に示す電圧である。

- ii) 遷移領域  $\tau_s$ : これは立ち上がり電圧から初期には上昇し、すぐ後に極大に達し、その後下降し極小値を持つ、またその後直線的に上昇しているがこの初めの極大から次の極小に達するまでの時間である。
- iii) 直線領域 遷移領域後の直線的に形成電圧が上昇する部分である。傾斜の目安として  $(dV/dt)$  の値で示す。

- iv) 最終到達電圧  $V_f$ : 酸化を終了したときに示している電極間電圧である。

- v) 形成電圧  $V$ : これは一般に  $V = V_f - V_i$  で与えられている。

以上の定義にもとづき次に実験結果について述べる。

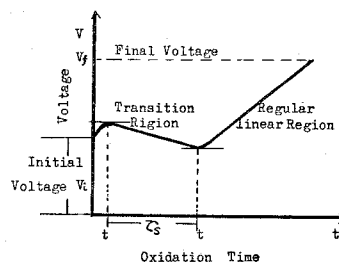


Fig. 3. The general oxidation time-Voltage curve.

### III-1. 暗中および一定照度下での形成時間—電圧特性の比抵抗による相異

III-1-1. 暗中での特性：A群, B群, C群の各試料を暗(照度=0)で陽極酸化したときの特性は Fig. 4 の如くである。この Fig. 4 には立ち上がり電圧は矢印で示されている。この結果より、暗中ではB群のみが非常に異なった特性を示している。立ち上がり電圧はB, C, Aの順に高い。次の直線領域では、しかしAの方がCよりも高くなっている。1000 Lux 照明下ではこの逆転は認められていない。これが本質的なものかはわからない。遷移領域はA, B, Cの順に短くなっている。これは直線領域を重ねてみるとより明瞭にわかる。直線領域は三つの群の試料でほとんど同じ傾斜を有している。

III-1-2. 1000 Lux の照明下での特性：次に照度を 1000 Lux に固定し同様に A, B, C の各試料につき酸化時間—電圧特性をとった結果が Fig. 5 である。ここでも暗中の場合と同様、B群のみ異なった特性を示している。立ち上がり電圧は暗中と同様 B, C, Aの順となっている。遷移領域はBが最も長く、AとCは殆ど同じで、AとCについては立ち上がり電圧を除くと全ての特性が殆ど同じになっている。直線領域の傾斜はA, B, Cとも殆ど同じであり、これは暗中の場合と同様であると共に、その値も一致している。

#### III-1-3. 10000 Lux の照明下での特性

次に照度を更に高くし 10000 Lux にしたときの特性を Fig. 6 に示す。この場合 B の特異

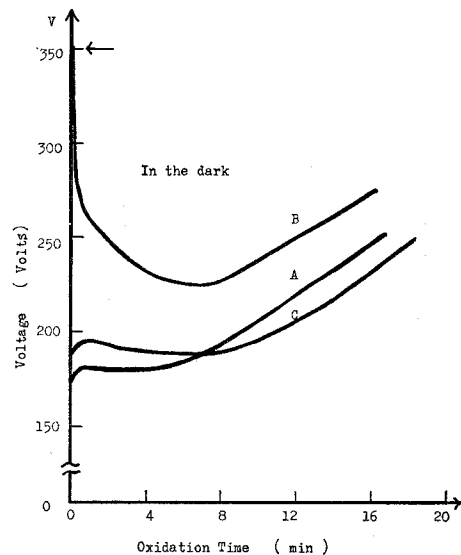


Fig. 4. The V-t curves of the anodization in the dark for different resistivity samples.

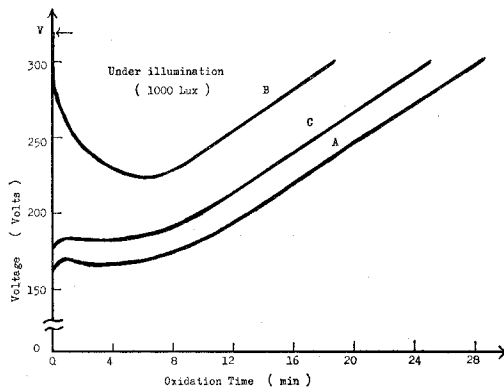


Fig. 5. The V-t curves of the anodization under illumination for different resistivity samples.

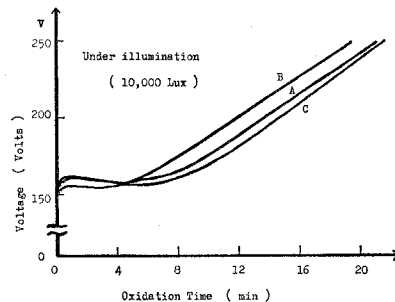


Fig. 6. The V-t Curves of the anodization (10000 Lux) under illumination for different resistivity samples.

性が消滅すると共に、A, B, C の差が殆どなくなっている。またこれらの特性はP形Siの特性とも一致している。遷移領域は僅かにBが短い傾向を有し、この点のみは前二者の傾向と逆転している。このことからある照度以上でBの特異性が消滅すると共に、Bの遷移領域の長さも短縮され、A, Cとは異なった光照射効果があることがわかる。

### III-2. 照度をパラメーターとした特性

以上の結果を各比抵抗群の試料について照度をパラメーターとして書きなおしたものがFig. 7からFig. 9までである。この結果より各群について共通に認められることは、立ち上がり電圧が照度を増すと低くなることである。一方遷移領域の長さは、A群では照度を増すと長くなるがB群では逆に短くなる。C群ではこの中間の特性とも思え暗中和高い照度で同じになるがある照度のところで最も短くなる。直線領域の傾斜は各群ではほぼ同じであると共に群により相異もあまりない。これらのことは光照射効果と試料比抵抗の関係は酸化の初期にのみ大きな関連性があり、ある酸化膜厚以上ではその効果は消失することが推察される。また光照射の効果はB群に対し最も大きく、次いでC群で、A群に対しては非常に効果が少なくなっていると思われる。

### III-3. B群試料の照度依存性

III-2の結果より光照射の効果はB群に

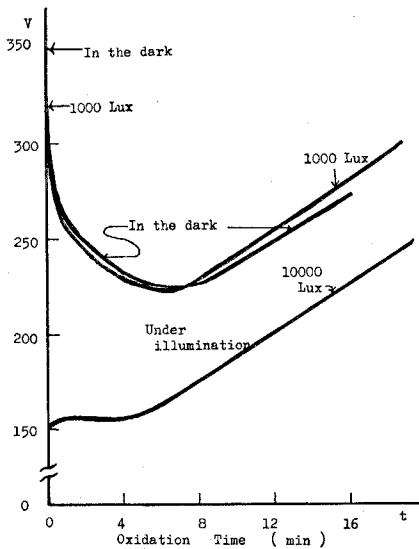


Fig. 8. The  $V$ - $t$  curves as a function of illumination intensity, 3.7-4.3 ohm-cm n-type Si.

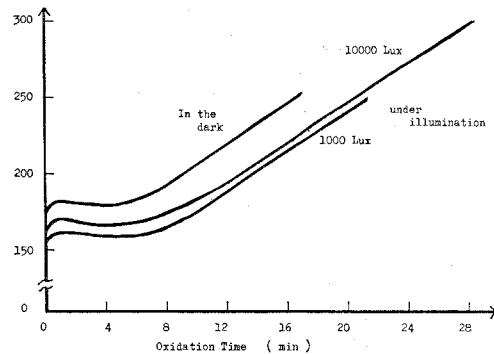


Fig. 7. The  $V$ - $t$  curves as a function of illumination intensity, 0.15-0.16 ohm-cm n-type Si.

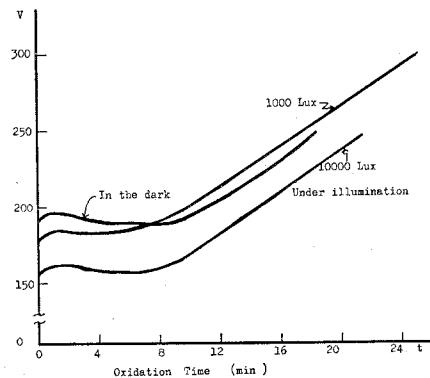


Fig. 9. The  $V$ - $t$  curves as a function of illumination intensity, about 60 ohm-cm n-type Si.

対して最も顕著であることから、B群の試料についてのみ照度をいろいろ変えた場合の特性を調べてみた。その結果は Fig. 10 に示されている。これによると立ち上がり電圧は照度の増加と共に減少している。遷移領域は 3700 Lux までは短くなっていくが、それ以上の照度では再び長くなっていくという様相を示している。光照射の効果にはある照度の臨界が存在しているようである。その臨界照度以上ではほとんど効果は同一であり、またその場合は P 形 Si の酸化とも同一になるようである。直線領域の傾斜については Fig. 10 から明らかなようにほぼ同じであり、このことから同一比抵抗試料に対する光照射の効果はやはり酸化の初期にのみ影響を与え、あるところ以上ではその効果は薄れているようである。A 群、C 群については暗中与 10000 Lux の光照射下の場合が余り異なることから特にその照度依存性については測定していないが、この点については次の点滅実験の結果の判断に基づいている。

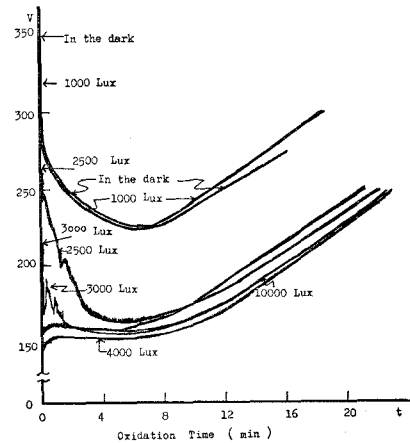


Fig. 10. The dependence of the V-t curves on illumination intensity, 3.7-4.3 ohm-cm Si.

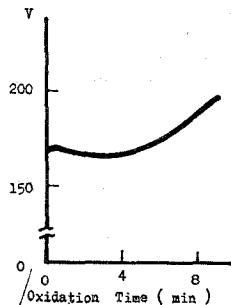


Fig. 11. The effect of light on and off on the V-t curves of 0.15-0.16 ohm-cm n-type Si.

#### III-4. 点滅特性

暗中与光照射下とで時間-電圧特性に差がみられたので、次に各群の各々同一試料で、一定照度の点滅下での陽極酸化を行なってみた。点滅は 10000 Lux の照度の光を 10 秒間隔で点灯、消灯を繰り返すことによって行なった。以下各群について得られた結果を Fig. 11 から Fig. 13 までに示す。この結果より A 群については点滅の効果は全くなく一本の特性曲線を描くだけであった。但し点滅による雑音と思われる振動が認められた。また暗中的みで行なった

場合、および 10000 Lux の連続照明下で行なった場合の Fig. 7 の結果では直線領域の電圧が一致していないがこの実験では全く一致しており、Fig. 7 の結果は本来重なるべきものが、ほんの僅かな実験条件の相異によって特性がずれているものと解釈されそうである。この直線領域については B 群にも同じことが言えそうであるが、C 群は以下に述べる点滅特性から必ずしも当てはめることが出来ず差は本質的なものと思われる。B 群の点滅特性は Fig. 12 の如くであるが、この場合暗中的特性と 10000 Lux 連続照射下での特性との間を正しく行き来している。またある時間 (Fig. 12 では約 10 分後) 以後は重なり同一直線領域を示している。この

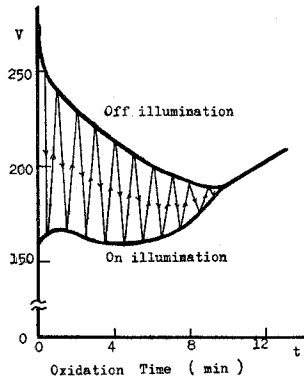


Fig. 12. The effect of light on and off on the  $V$ - $t$  curves of 3.7-4.3 ohm-cm n-type Si.

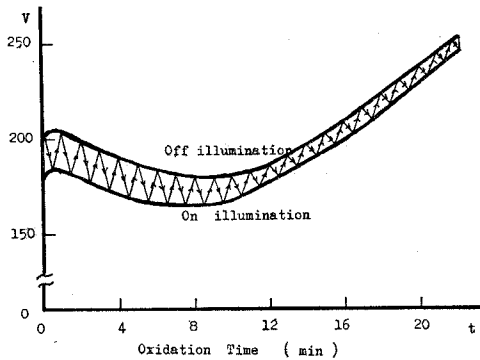


Fig. 13. The effect of light on and off on the  $V$ - $t$  curves of about 60 ohm-cm n-type Si.

特性は P. F. Schmidt の結果と非常に良く似た特性となっている。C 群については Fig. 13 の点滅特性を示し、これも単独に暗中、10000 Lux 照度下の場合の特性間を行き来している。しかし実験した時間範囲 (約 27 分) で両特性は一致せず、A, B の場合と本質的に異なるようである。直線領域の傾斜については A 群, B 群, C 群ともに大差なくまた暗中のみの結果、10000 Lux 光照射下の結果とも大差はない。

以上の結果に基づき次に光照射の効果、比抵抗の相異による光効果の差、およびそれらから推察される酸化機構について考察してみる。

#### IV. 考察および結論

N 形 Si を陽極酸化する場合、陽極電流の向きは逆方向となり、Si 上にはエネルギー障壁が存在する。酸化膜の成長速度はこの障壁を下げるための正孔の注入に依存する。Si と酸化物の界面に光を照射することにより正孔を発生することができるから、酸化膜成長は暗闇中と光照射下では異なり、時間-電圧特性も異なることになる。このことは前項の実験結果が正に相当していることで示されている。しかし、この正孔注入の光効果は酸化の初期のみで一定膜厚以後は光照射効果は消滅し、別の原因が酸化膜成長あるいは正孔の供給に寄与している。また試料の比抵抗あるいは不純物濃度の違いによって、この光の効果はほとんどない場合と非常に大きな影響を持つ場合とがある。我々の場合、A 群では暗中と光照射下の特性が、点滅実験の特性と合わせて考えるとほとんど同じであり、この比抵抗附近の N 形 Si では光によって正孔が供給されているのではないと思われる。したがって正孔供給の原因を別に考える必要がある。次に B 群の試料では暗中と光照射下の特性が異なり、初期の段階では明らかに光による正孔の供給が行なわれていると考えられる。しかしその効果もある時間 (あるいはある膜厚) までであり、それ以後は光の効果は消失している。B 群の範囲の N 形 Si の陽極酸化は、P. F. Schmidt<sup>6)</sup>



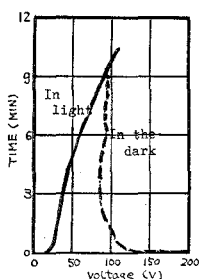


Fig. 14. Forming of n-type Si at a constant current density in darkness or under illumination. (from P. F. Schmidt et al's paper<sup>6)</sup>)

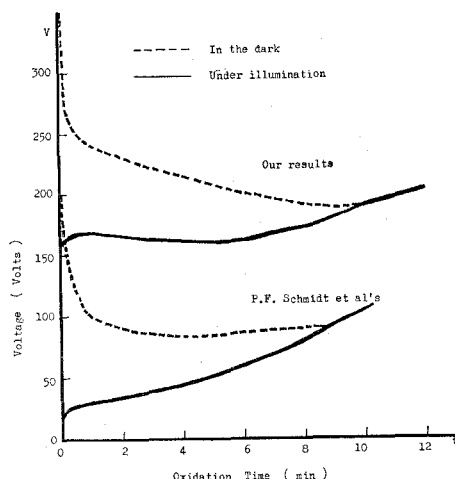


Fig. 15. Replotting curves of Fig. 12 and Fig. 14.

によって試みられているが、彼らが用いた試料は $2\sim 5\ \Omega\text{-cm}$ の(111)面であり、電解液はNMA、電流密度 $7\text{ mA/cm}^2$ であった。

その結果は Fig. 14 のようであるが、これを我々の結果と共に書きなおしてみると Fig. 15 のようになる。用いた電解液が異なるので電圧の大きさは異なるが、暗中和光照射下の特性の変化は非常に良い一致を示している。このB群に入ると思われる試料については、E. F. Duffek<sup>7)</sup>も $1\sim 2\ \Omega\text{-cm}$ のN形シリコンで光照射の実験を試みており、Schmidtと同じ結果を得たことを報告している。DuffekはN形を直ちに陽極酸化するには光照射が必要であるが、清浄な新鮮なシリコンウェハー(HFにつけた)でも、この効果は数秒から数分のうちでなくなり以後は酸化膜の成長と共に規則的に電圧が上昇すると述べている。光の効果が初期にあり、ある程度の膜厚になると消失することについてSchmidtは、最初の膜形成には光照射が必要だが、一旦膜が形成され、その厚さがN形の場合 $400\ \text{\AA}$ に達すると、酸化膜界面に強い電界ができ、その界面でエネルギーが消費されるとともにこの電界によって正孔が供給され、これによって光照射の効果が消失するとしている。また酸化時の試料の温度上昇をp-n接合ダイオードを作製しその逆方向電流の大きさから求め酸化30秒後で $65^\circ\text{C}$ になったことを示し、暗中毒の膜厚はこの温度効果のため光照射下の場合よりやや厚くなると説明している。我々も温度変化を電解液について酸化初めと終了時で測定したところ $25\sim 30^\circ\text{C}$ の上昇が、A, B, Cのどの試料についても、また暗中毒でも光照射下でもあることをみた。またB群で、暗中毒と光照射下の特性が一致する膜厚は点滅実験でSchmidtらの値 $400\ \text{\AA}$ と一致していた。B群の特性については以上のことからSchmidtの理論があてはまるようである。一方A群に比較的近い試料についてはW. Waring<sup>8)</sup>が $0.002\sim 0.003\ \Omega\text{-cm}$ のN形Siを用いて陽極酸化した結果を報告している。彼らは酸化中に暗中毒で、Si-SiO<sub>2</sub>界面より光が放出されるのを観測し、この光の放出は初期の薄い酸化膜の形成部分の一部で生じ、次第に全面に拡がると述べている。そしてこの放

出される光が正孔を発生する役割りを果し、外部からの光の効果は消失するとしている。発光は酸化膜にかかる強い電界による電界発光である。また $2\ \Omega\text{-cm}$ のN形Siではこの発光は $0.002\sim 0.003\ \Omega\text{-cm}$ の試料に比べ電圧依存性が弱く、光度も弱くなることを示している。これらのことを考慮すると、B群に比較しA群がより強い内部発光をし、この発光のため光照射の効果が顕著に現われないことが説明される。最後にC群であるが、現在のところC群の範囲の比抵抗のN形シリコンを用いて陽極酸化した報告はない。我々の点滅実験では暗中和光照射の場合の特性は250 V, 24分までは一致しない。このことは内部発光の光の効果と外部からの光照射の効果が共にまだ残り、どちらが優勢とも言えない状態にとどまっているものと思われる。外部から照射する光のエネルギーあるいは強度をもっと強いものを当てたならB群と同じような振舞いになるとも予想される。Schmidtは電界発光でなく強電界による電子の衝突電離によってB群の光効果の消滅を説明しているが、我々のC群の酸化膜は250 Vで720 Åの膜厚になっていた。これより電界を求めると $3.48\times 10^7\ \text{V/cm}$ となる。また立ち上がり電圧を考慮し形成電圧で計算した場合は、 $6.96\times 10^6\ \text{V/cm}$ となる。一方Schmidtの場合は $2.63\times 10^7\ \text{V/cm}$ となるのでこのことから、衝突電離が生ずるには電界がまだ少し低く従って両者(暗中和光照射下の特性)は一致しないと思われる。

以上の考察より次の結論が導き出される。比抵抗が小さいA群では陽極酸化の電流を流した瞬間にのみ光照射の効果を持つが、僅かでも酸化膜が形成されると、酸化膜—シリコン界面にかかる電界によって電界発光もしくは衝突電離によって正孔が発生し、直ちに外部からの光照射効果は消失する。電界発光、衝突電離を生ずるのに不純物濃度が高いことが何らかの効果をもっている。比較的中間の比抵抗のB群では電界発光あるいは衝突電離がA群よりは生じにくく、ある膜厚あるいは電界になるまでは外部からの光照射効果を打ち消すほどにはならない。しかしその後は電界による正孔の供給が優勢となり、光照射の効果は消失する。さらに比抵抗の高いC群ではB群より不純物濃度も低く、電界発光、衝突電離が生じにくく、より高い電界に達するまでには長時間を要し、内部電界の効果と外部光照射の効果がいつまでも続いている。不純物の種類あるいは濃度がどのように内部電界の発生に寄与するかはまだ明らかでない。今後は初期の目的の如く陽極酸化される基板シリコンの詳細な検討を行なった上で、より広範な添加不純物および濃度について調べるのが課題となると思われる。

(昭和49年5月21日受理)

## 文 献

- 1) 南条淳二・野村 滋・原進一：室蘭工業大学，研究報告，理工編，第6巻，第3号(1969)。
- 2) 井上泰一・南条淳二・野村 滋・原 進一：室工大，研究報告，理工編，第7巻，第1号(1970)。
- 3) 大竹信行・南条淳二・野村 滋・原 進一：室蘭工業大学研究報告，理工編，第7巻，第3号(1972)。
- 4) 大竹信行・南条淳二・野村 滋・原 進一：電気四学会北海道支部連大，昭和47年，62。
- 5) 南条淳二・野村 滋・原 進一：電子通信学会，電子部品・材料研究会資料(CM 73-49(1973-07))。

- 6) P. F. Schmidt, W. Michel.: J. Electrochem, Soc., Vol. 104, No. 4, p. 230 (1957).
- 7) E. F. Duffek, C. Mylroie, E. A. Benjamini.: *ibid.* Vol. 111, No. 9, p. 1042 (1964).
- 8) W. Waring, E. A. Benjamini.: *ibid.* Vol. 111, No. 11, p. 1256 (1964).
- 9) P. F. Schmidt: *ibid.* Vol. 115, No. 2, p. 167 (1968).
- 10) E. F. Duffek, E. A. Benjamini., C. Mylroie. *Electrochem. Technol.* Vol. 3, No. 3-4, p. 77 (1965).